

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-134811

(43)Date of publication of application : 22.05.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
C01G 53/00

(21)Application number : 08-284380

(71)Applicant : NIKKI KAGAKU KK

(22)Date of filing : 25.10.1996

(72)Inventor : WATANABE MASAKI

TOIDA TSUTOMU

MAEDA MAKOTO

YOKONO SUSUMU

FUJITA TAKAYUKI

SAKAGUCHI MASAMI

(54) MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of the positive electrode material for a lithium cell, which can prevent its cell characteristics from being degraded because of repeated discharging/discharging, and is excellent in durability (cyclic characteristics).

SOLUTION: In a case that nickel acid lithium is manufacture, to which the third constituent other than nickel and lithium is added, water solution where water soluble nickel compounds and water soluble compounds of the aforesaid third constituent are mixed, it prepared so as to be reacted with the water solution of alkaline compounds, and the coprecipitates of the third constituent with nickel are thereby deposited, the aforesaid coprecipitates are dried so as to be sintered into powder, and the powder of lithium compounds is added to, and mixed with the aforesaid powder so as to be sintered in the range of 600 to 850°C in oxygen environment. As the third constituent, its ion radius shall be 0.6 to 1.5 times as large as the ion radius 0.56Å of nickel, and practically, Al, Co, Fe, Mn, Mg and the like are desirable.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-134811

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 53/00

C 0 1 G 53/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-284380

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 10 月 25 日

(71) 出願人 000226220

日揮化学株式会社

東京都千代田区岩本町二丁目 1 番 15 号

(72) 発明者 渡辺 政喜

新潟県新津市滝谷本町 1-26 日揮化学株式会社中央研究所内

(72) 発明者 戸井田 努

新潟県新津市滝谷本町 1-26 日揮化学株式会社中央研究所内

(72) 発明者 前田 誠

新潟県新津市滝谷本町 1-26 日揮化学株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 青麻 昌二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池正極材の製法

(57) 【要約】

【目的】 充電／放電の繰り返しによる電池特性の低下が少ない耐久性（サイクル特性）に優れたニッケル酸リチウム電池正極材の製法を提供する。

【解決手段】 リチウム電池正極材としてニッケル及びリチウム以外の第3成分を添加したニッケル酸リチウムを製造する場合において、水溶性ニッケル化合物と添加する第3成分の水溶性化合物との混合水溶液を調製し、これをアルカリ化合物の水溶液と反応させてニッケルと第3成分の共沈殿物を生成させ、この共沈殿物を乾燥した粉体又は更に焼成した粉体に、リチウム化合物の粉体を添加混合して、酸素雰囲気中で600～850℃の範囲の温度で焼成する。第3成分としては、そのイオン半径が、ニッケルのイオン半径0.56Åの0.8～1.5倍のもの、具体的にはAl、Co、Fe、Mn、Mgなどが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム電池正極材としてニッケル及びリチウム以外の第3成分を添加したニッケル酸リチウムを製造する場合において、水溶性ニッケル化合物と添加する第3成分の水溶性化合物との混合水溶液を調製し、これをアルカリ化合物の水溶液と反応させてニッケルと第3成分の共沈殿物を生成させ、この共沈殿物を乾燥した粉体又は更に焼成した粉体に、リチウム化合物の粉体を添加混合して、酸素雰囲気中で600～850℃の範囲の温度で焼成することよりなるリチウム電池正極材の製法。

【請求項2】 濃度が0.15～1.5 モル/L（リッター）のアルカリ化合物水溶液中に、濃度が0.15～1.5モル/Lのニッケル化合物と第3成分の混合水溶液を注加して共沈殿物を得る請求項1に記載のリチウム電池正極材の製法。

【請求項3】 濃度が0.15～1.5 モル/Lのアルカリ化合物水溶液と、濃度が0.15～1.5モル/Lのニッケル化合物と第3成分の混合水溶液を同時に注加混合して共沈殿物を得る請求項1に記載のリチウム電池正極材の製法。

【請求項4】 第3成分のイオン半径が、ニッケルのイオン半径0.56Åの0.8～1.5倍のものである請求項1、請求項2又は請求項3に記載のリチウム電池正極材の製法。

【請求項5】 第3成分が、Al、Co、Fe、Mn、Mgの中のいずれか一つ以上である請求項4に記載のリチウム電池正極材の製法。

【請求項6】 Niと第3成分Mの比率Ni:Mが0.5～0.95:0.5～0.05の範囲、Niと第3成分Mの合計とLiの比率(Ni+M):Liが1:1.0±0.05の範囲である請求項4又は請求項5に記載のリチウム電池正極材の製法。

【請求項7】 Niと第3成分の共沈殿物を湿式粉砕器で粉砕し、その後スプレードライヤーにて乾燥造粒し、粒度調整を行う請求項1、請求項2、請求項3、請求項4、請求項5、又は請求項6に記載のリチウム電池正極材の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 テープレコーダー、携帯電話、ラジオ等の、電源として電池を利用する機器には、小型／軽量で容量が大きく、しかも何回も充電して繰り返し使える電池が望まれている。現在、リチウム電池がその要望に応えるものであり、ニッケル酸リチウムはそのリチウム電池の正極材として利用されるものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム電池の正極材としてはコバルト酸リチウムが実用化されているが、高価であり、また実効蓄電量が理論量の約50%しかないので、安価で、実

効蓄電量の大きな正極材が求められている。安価で実効蓄電量の大きな正極材としてニッケル酸リチウムが有力候補として挙げられているが、ニッケル酸リチウムは充電／放電の繰り返しによる電池特性の低下が大きく、耐久性（サイクル特性）が劣るという問題を抱えている。ニッケル酸リチウムの耐久性を向上させるため第3成分を添加して種々特徴を出そうとの試みがなされているが、単なる混合では混合物としての特性しか出ず、添加方法の工夫が必要である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、充電／放電の繰り返しによる電池特性の低下が少ない耐久性（サイクル特性）に優れたリチウム電池正極材の製法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明に関わるリチウム電池正極材の製法は、リチウム電池正極材としてニッケル及びリチウム以外の第3成分を添加したニッケル酸リチウムを製造する場合において、水溶性ニッケル化合物と添加する第3成分の水溶性化合物との混合水溶液を調製し、これをアルカリ化合物の水溶液と反応させてニッケルと第3成分の共沈殿物を生成させ、この共沈殿物を乾燥した粉体又は更に焼成した粉体に、リチウム化合物の粉体を添加混合して、酸素雰囲気中で600～850℃の範囲の温度で焼成することよりなる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 電池正極材として使用するニッケル酸リチウムの耐久性その他の特性を改良する目的で添加される第3成分としては、コバルト（Co）、マンガ（Mn）、鉄（Fe）、マグネシウム（Mg）、アルミニウム（Al）のいずれか一つ、又はこれらの組み合わせが知られている。従来は、これらの第3成分原料、例えばコバルト原料と、ニッケル原料、及びリチウム原料の粉末をよく粉砕混合し、これを酸素雰囲気中で600～850℃の範囲の温度で焼成しているが、得られるのは $\text{LiNiO}_2$ （ニッケル酸リチウム）と $\text{LiCoO}_2$ （コバルト酸リチウム）のそれぞれの単なる混合物にすぎず、均一な化合物ではない（比較例2参照）。本発明においては、まず水溶性ニッケル化合物と第3成分の水溶性化合物との混合水溶液を調製し、これをアルカリ化合物の水溶液と反応させてニッケルと第3成分の共沈殿物を生成させ、この共沈殿物を乾燥した粉体又は更に焼成した粉体に、リチウム化合物の粉体を添加して、酸素雰囲気中で600～850℃の範囲の温度で焼成する。

【0006】 本発明方法は上記以外の任意の第3成分にも適用できるが、ニッケル酸リチウムの結晶構造中に均一に存在し得るためには、第3成分はイオンになり得るもので、イオン半径がNiのイオン半径0.56Åの0.8～1.5倍、好ましくは0.9～1.3倍の範囲に入るものであることが望ましい。このような第3成分

と、それぞれのイオン半径を表1に示す。

【0007】

【表1】

第3成分 (M)	イオン半径 Å	イオン半径 対Ni比
Al	0.535	0.96
Co	0.545	0.97
Fe	0.55	0.98
(Ni)	0.56	1.00
Mn	0.58	1.04
Hg	0.72	1.29

【0008】水溶性ニッケル化合物及び第3成分の水溶性化合物としては、それぞれの硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩が適している。ニッケル化合物と第3成分との混合水溶液の濃度は0.15~1.5モル/L(リッター)の範囲が好ましい。アルカリ化合物としては、ナトリウム、カリウム、又はアンモニアの水酸化物又は炭酸塩が適している。ナトリウム又はカリウムを用いた場合は共沈殿物を濾過、洗浄してナトリウム塩又はカリウム塩を除去する操作が必要である。アンモニアを用いた場合は、水溶液で沈殿を作るとニッケルが錯イオンを生成し、一部溶解して共沈殿物を濾過する際に排水中に逃げるので、共沈殿物を濾過せずに、スプレードライなどで一気に乾燥するなどの工夫が必要である。但し、ナトリウム塩、カリウム塩除去の洗浄が不要というメリットがある。アルカリ化合物の水溶液の濃度も0.15~1.5モル/Lの範囲が好ましい。Niと第3成分(M)の比率Ni:Mは0.5~0.95:0.5~0.05の範囲が適当である。

【0009】ニッケル化合物と第3成分化合物の混合水溶液(金属塩水溶液)と、アルカリ化合物の水溶液との反応による沈殿生成反応の方法は、(1)金属塩水溶液中にアルカリ水溶液を注加する方法、(2)アルカリ水溶液中に金属塩水溶液を注加する方法、(3)両水溶液を同時に注加混合する方法、の3つが考えられるが、Niの沈殿が起きるpH領域と第3成分の沈殿が起きるpH領域とに差があるため、(1)の方法ではNiと第3成分とが同時に沈殿しない場合があるので、(2)又は(3)の方法が好ましい。Niと第3成分の共沈殿物は、必要に応じて湿式粉碎机にて細かい粒子まで粉碎し、その後スプレードライヤーにて乾燥造粒し、粒度調整を行っても良い。

【0010】このようにして得られたニッケルと第3成分の共沈殿物を乾燥した粉体又は更に焼成した粉体に、リチウム化合物の粉体を添加して、酸素雰囲気中で600~850℃の範囲の温度で焼成することにより、第3成分が結晶構造中に入ったニッケル酸リチウムが得られ

る。Niと第3成分Mの合計とLiの比率(Ni+M):Liは1:1.0±0.05の範囲が適当である。

【0011】第3成分がニッケル酸リチウムの結晶構造中に入っていることは、X線的に確認することが出来ることが報告されている。耐久性が向上したことは、充放電試験結果から判断できる。充放電特性曲線の変曲点は結晶構造の変化に対応していると言われており、変曲点が少なくスムーズに電圧の変化する物が、結晶構造変化が緩やかで耐久性が高いと考えられる。

【0012】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0013】

【比較例1】(LiNiO<sub>2</sub>)

水酸化ニッケル[Ni(OH)<sub>2</sub>:純度95%]を湿式微粉碎机にて水を溶媒として粉碎し、平均粒径約1μmの粒子とした。この粒子のスラリーをスプレードライヤーにて乾燥造粒し、平均粒径約13μmの粒子とした。粒度調整した水酸化ニッケル69.5g(0.71モル)と純度98%水酸化リチウム30.5g(0.71モル)(Ni:Li原子比=1:1)を乳鉢で良く粉碎混合した。これを酸素流通下、700℃で10時間焼成した。このサンプルのX線回折測定結果を図1のAに示す。このチャートより、十分に結晶が成長したニッケル酸リチウムの合成が確認された。このサンプルとアセチレンブラックとPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)パウダーを75:20:5の重量比に混ぜ、乳鉢にて5分間混練りして得られた鱗片状の正極材を、展伸ローラーにより厚さ0.1mmのシートとし、16mmφに型抜きした後、110℃で真空乾燥し試験用正極材(ニッケル酸リチウム単体)とした。こうして得られた正極材と不織布(ポリプロピレン製)、セパレーター(ポリプロピレン製、商品名セルガード)、厚さ0.2mmの金属リチウム箔をボタン型電池用セル内に積層した。電解質として1モル/lのLiClO<sub>4</sub>を溶解した体積比1:1のプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒を用いた。このような構成で電池を作成し、充放電試験を行った。充放電条件は定電流で0.5mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で行い、充電電位は4.3Vまで、放電電圧は3.0Vまでの電位規制で行った。この時の放電曲線を図3に示す。V1とV2の2箇所にプラトーが認められ、この箇所では結晶構造の転位が起こり、転位の繰返しにより結晶構造破壊が起こり、結果として容量の低下を来すと一般的に言われている。サイクル特性を表3に示す。初期性能は200mAh/gと高いが、充放電を繰返すことにより30サイクル目には125mAh/gまで低下した。

【0014】

【比較例2】比較例で使用したのと同じ水酸化ニッケル

59.0g (0.605モル)と、純度94.6%水酸化コバルト10.5g (0.107モル)と、水酸化リチウム30.5g (0.712モル) ( $\text{Ni}+\text{Co}:\text{Li}$ 原子比=0.85+0.15:1)を乳鉢でよく粉碎混合した。これを酸素流通下、700℃で10時間焼成した。このサンプルのX線回析測定結果を図2に示す。 $\text{LiNiO}_2$  (ニッケル酸リチウム)と $\text{LiCoO}_2$  (コバルト酸リチウム)の2種類のピークが認められ、それぞれの単なる混合物にすぎず、均一な化合物ではないことがわかる。○記号が $\text{LiCoO}_2$ に帰属するピークである。このサンプルについて比較例1と同様にコイン電池を作成し、同様の測定条件で充放電測定を行った。初期容量は160mAh/g、30回目には96mAh/gと、初期性能及びサイクル特性とも劣る結果となった。

#### 【0015】

【実施例1】硝酸ニッケル494.2g (1.7モル)及び98%硝酸コバルト89.1g (0.3モル)を水に溶解し、2Lの硝酸ニッケル及び硝酸コバルトの混合溶液(A液)とした。炭酸ナトリウム318.0g (3.0モル)を水に溶解し1.8Lの炭酸ナトリウム溶液(B液)とした。80℃の熱水1LにA液とB液を80分かけて同時に一定速度で注加し、反応させた。この際、温度は80℃を維持し、良好な攪拌状態を保った。注加終了後、更に、この状態を60分保持し、熟成を行った。このようにして得られた沈殿を濾過し、水洗後120℃で16時間乾燥し、ニッケルとコバルトの塩基性炭酸塩の共沈殿物を得た。この沈殿を湿式微粉碎器にて水を溶媒として粉碎し、平均粒径約1 $\mu\text{m}$ の粒体スラリーとした。このスラリーをスプレードライヤーにて乾燥造粒し、平均粒径約13 $\mu\text{m}$ の粒体とした。この平均粒径約13 $\mu\text{m}$ の粉体を空気流通下400℃まで昇温し、炭酸ガスの発生が認められなくなる迄約2時間この温度に維持して酸化物とした。酸化物の組成はNi63.1Wt. %、Co11.2Wt. %であった。この酸化物粉体100.0g ( $\text{Ni}+\text{Co}=1.26$ モル)と純度98%水酸化リチウム54.1g (1.26モル) ( $\text{Ni}+\text{Co}:\text{Li}$ 原子比=0.85+0.15:1=1:1)を乳鉢でよく粉碎混合した。これを酸素流通下、700℃で10時間焼成して $\text{LiCo}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を得た。

#### 【0016】

【実施例2】硝酸ニッケル552.4g (1.9モル)及び98%硝酸コバルト29.7g (0.1モル)を溶解した2L水溶液をA液をとしたこと、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比を( $\text{Ni}+\text{Co}:\text{Li}$ 原子比=0.95+0.05:1=1:1)とした以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiCo}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_2$ を合成した。

#### 【0017】

【実施例3】硝酸ニッケル407.0g (1.4モル)及び98%硝酸コバルト178.0g (0.6モル)を溶解した2L水溶液をA液をとしたこと、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比を( $\text{Ni}+\text{Co}:\text{Li}$ 原子比=0.70+0.30:1=1:1)とした以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiCo}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{O}_2$ を合成した。

#### 【0018】

【実施例4】硝酸ニッケル494.2g (1.7モル)及び硝酸マンガン86.1g (0.3モル)を溶解した2L水溶液をA液としたこと、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比を( $\text{Ni}+\text{Mn}:\text{Li}$ 原子比=0.85+0.15:1=1:1)とした以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiMn}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を合成した。

#### 【0019】

【実施例5】硝酸ニッケル552.4g (1.9モル)及び硝酸マンガン28.7g (0.1モル)を溶解した2L水溶液をA液としたこと、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比を( $\text{Ni}+\text{Mn}:\text{Li}$ 原子比=0.95+0.05:1=1:1)とした以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiMn}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_2$ を合成した。

#### 【0020】

【実施例6】硝酸ニッケル94.2g (1.7モル)及び硝酸第2鉄 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 121.2g (0.3モル)を溶解した2L水溶液をA液としたこと、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比を( $\text{Ni}+\text{Fe}:\text{Li}$ 原子比=0.85+0.15:1=1:1)とした以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiFe}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を合成した。

#### 【0021】

【実施例7】硝酸ニッケル552.4g (1.9モル)及び硝酸第2鉄(0.1モル)40.4gを溶解した2L水溶液をA液としたこと、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比を( $\text{Ni}+\text{Fe}:\text{Li}$ 原子比=0.95+0.05:1=1:1)とした以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiFe}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_2$ を合成した。

#### 【0022】

【実施例8】硝酸ニッケル523.3g (1.8モル)及び99%硝酸マグネシウム(0.2モル)51.8gを溶解した2L水溶液をA液としたこと、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比を( $\text{Ni}+\text{Mg}:\text{Li}$ 原子比=0.90+0.10:1=1:1)とした以外は実施例1と同じ方法で $\text{LiMg}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{O}_2$ を合成した。

#### 【0023】

【実施例9】硝酸ニッケル564.0g (1.94モル)及び99%硝酸マグネシウム15.5g (0.06モル)を溶解した2L水溶液をA液としたこと、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比を( $\text{Ni}+\text{Mg}:\text{Li}$ 原子比=0.97+0.03:1=1:1)とした以

外は実施例1と同じ方法で $\text{LiMg}_{0.03}\text{Ni}_{0.97}\text{O}_2$ を合成した。

#### 【0024】

【実施例10】硝酸ニッケル494.2g(1.7モル)を水に溶解し、2Lの硝酸ニッケル溶液とした。アルミン酸ソーダ(Al含有量28.4%)28.5g(A10.3モル)及び炭酸ナトリウム318.0g(3.0モル)を水に溶解し、1.8Lのアルミン酸ソーダと炭酸ナトリウムの混合溶液(C液)とした。80℃の熱水1Lに硝酸ニッケル溶液とC液を80分かけて同時に一定速度で注加し、反応させた。この際、温度は80℃を維持し良好な攪拌状態を保った。注加終了後、更に、この状態を30分間保持し、熟成を行った。このようにして得られた沈殿を濾過し、水洗後120℃で16時間乾燥し、ニッケルとアルミニウムの塩基性炭酸塩の共沈殿物を得た。この乾燥沈殿を湿式微粉砕器にて、水を溶媒として粉砕し、平均粒径約1 $\mu\text{m}$ の粒体スラリーとした。このスラリーをスプレードライヤーにて乾燥造粒し、平均粒径約13 $\mu\text{m}$ の粒体とした。この粒体を空気流通下400℃まで昇温し、炭酸ガスの発生が認められなくなる迄約2時間この温度に維持して、焼成し酸化物とした。酸化物の組成はNi62.6Wt%、Al4.3Wt%であった。この酸化物粉体100.0g(Ni+Al=1.23モル)と純度98%水酸化リチウム52.5g水酸化リチウム52.5g(1.23モル)(Ni+Al:Li原子比=0.85+0.15:1=1:1)を乳鉢でよく粉砕混合した。これを酸素流通下、700℃で10時間焼成して $\text{LiAl}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ を得た。

0.85 $\text{O}_2$ を得た。

#### 【0025】

【実施例11】アルミン酸ソーダ(Al含有量28.4%)9.5g(A10.1モル)及び炭酸ナトリウム3180g(3.0モル)を溶解した1.8L水溶液をC液としたこと、及び酸化物粉体と水酸化リチウムの混合比を(Ni+Al:Li原子比=0.95+0.05:1=1:1)とすること以外は実施例10と同じ方法で $\text{LiAl}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_2$ を合成した。

#### 【0026】

##### 【測定結果1】(X線回析測定)

実施例1、実施例4、実施例6、実施例8、実施例10で合成したサンプルについてのX線回析パターンを図1のD、F、E、C、Bに示す。このように $\text{LiNiO}_2$ の結晶構造に帰属するピーク以外のピークは認められず、添加第3成分が $\text{LiNiO}_2$ の基本結晶構造を壊さずに、均一に固溶していることが確認された。

【0027】更に、実施例1( $\text{LiCo}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ )と実施例10( $\text{LiAl}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ )のサンプルについて、リートベルト法による結晶構造の精密化を行い、格子定数を求めた結果を表2に示す。このように $\text{LiCo}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ の格子定数は $\text{LiNiO}_2$ の格子定数から変化していることが確認できた。つまり、間違いなくコバルト或はアルミニウムが $\text{LiNiO}_2$ の結晶構造に固溶していることがわかる。

#### 【0028】

##### 【表2】

格子定数(空間群 R-3m 結晶系 hexagonal)				
	組成式	a(Å)	c(Å)	Cell volume(Å <sup>3</sup> )
比較例1	$\text{LiNiO}_2$	2.8760(1)	14.1953(4)	101.683
実施例1	$\text{LiCo}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$	2.87147(5)	14.1929(5)	101.347
実施例10	$\text{LiAl}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$	2.8682(1)	14.2244(5)	101.339

#### 【0029】

##### 【測定結果2】(電池性能評価)

実施例1~11で合成したサンプルについて、比較例1と同様にコイン電池を作成し、同様の測定条件で、充放電測定を行った。実施例2で合成した $\text{LiCo}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ の放電曲線を図4に、実施例10で合成した $\text{LiAl}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ の放電曲線を図5に示す。このように比較例1の図3で認められた2箇所のプラトーがなくなり、つまり結晶転移がなくなり、サイクル特性の改善が期待された。実際のサイクル特性として、1サイ

クル目の放電容量(mAh/g)及び30サイクル目の放電容量を表3に示す。このようにコバルト、マンガン、鉄、マグネシウム、又はアルミニウムを第3成分として共沈殿法により添加することにより、サイクル特性が著しく改善された正極材を得ることができた。

【0030】なお実施例及び比較例で使用した原料(試薬)の分子式、分子量及び純度を表4に示した。

#### 【0031】

##### 【表3】

	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ の組成式		1サイクルの 放電容量 (mAh/g) (1)	30サイクルの 放電容量 (mAh/g) (2)	容量維持率 (2)/(1) ×100 (%)
	M	X			
比較例 1	Ni単味	0	200	125	63
比較例 2	Co	0.15	160	96	60
実施例 1	Co	0.15	180	163	91
実施例 2	Co	0.05	183	145	79
実施例 3	Co	0.30	165	146	88
実施例 4	Mn	0.15	170	148	87
実施例 5	Mn	0.05	172	135	78
実施例 6	Fe	0.15	164	142	87
実施例 7	Fe	0.05	166	128	77
実施例 8	Mg	0.10	164	144	88
実施例 9	Mg	0.03	181	162	90
実施例 10	Al	0.15	175	161	92
実施例 11	Al	0.05	179	146	82

【0032】

【表4】

試薬	分子式	分子量	純度
水酸化ニッケル	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	92.70	95
水酸化リチウム	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	41.94	98
水酸化コバルト	$\text{Co}(\text{OH})_2$	92.93	94.6
炭酸ナトリウム	$\text{NaCO}_3$	105.99	100
硝酸コバルト	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.95	98
硝酸ニッケル	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.72	100
硝酸マンガン	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	286.96	100
硝酸第2鉄	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	403.88	100
硝酸マグネシウム	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.33	99
アルミン酸ナトリウム	$\text{NaAlO}_2$ (概略式)	Al含量	28.4%

【発明の効果】充電／放電の繰り返しによる電池特性の低下が少ない耐久性（サイクル特性）に優れたリチウム電池正極材が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】比較例1（A）、実施例1（D）、実施例4（F）、実施例6（E）、実施例8（C）、実施例10（B）で合成したサンプルについてのX線回折パターンを示す図である。

【図2】比較例2で合成したサンプルについてのX線回

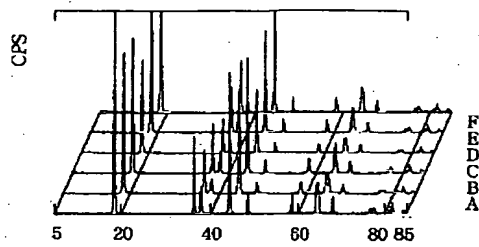
折パターンを示す図である。

【図3】比較例1で合成した正極材サンプルを用いたリチウム電池の放電曲線を示す図である。

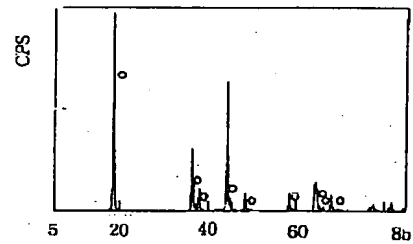
【図4】実施例2で合成した正極材サンプル（ $\text{LiCo}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ ）を用いたリチウム電池の放電曲線を示す図である。

【図5】実施例10で合成した正極材サンプル（ $\text{LiAl}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ ）を用いたリチウム電池の放電曲線を示す図である。

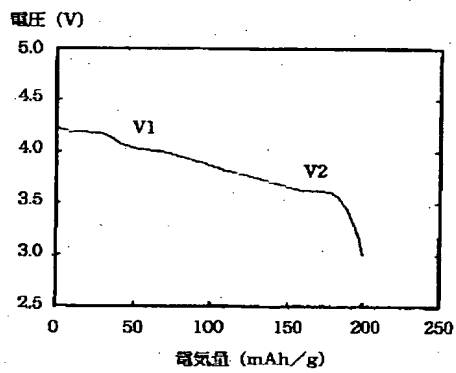
【図1】



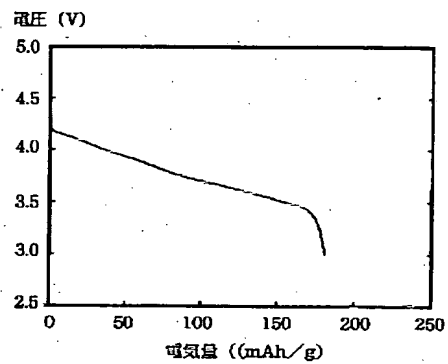
【図2】



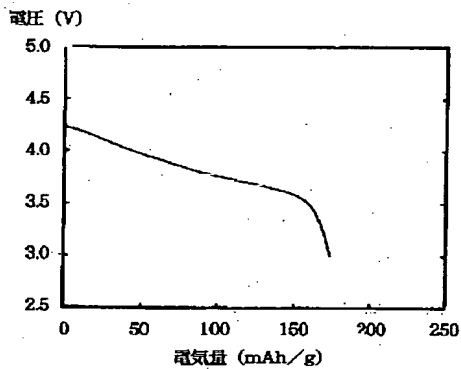
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 横野 進  
新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式  
会社中央研究所内

(72)発明者 藤田 隆幸  
新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式  
会社中央研究所内

(72)発明者 坂口 正己  
新潟県新津市滝谷本町1-26日揮化学株式  
会社中央研究所内